

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija

Priska Lukin

7063/PT

FIZIKALNO-KEMIJSKA KARAKTERIZACIJA DESTILATA JABUKE
ZAVRŠNI RAD

Predmet: Proizvodnja jakih alkoholnih pića

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Damir Stanzer

Zagreb, 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno – biotehnološki fakultet
Preddiplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija

Zavod za prehrambeno – tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za tehnologiju vrenja i kvasca

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

FIZIKALNO-KEMIJSKA KARAKTERIZACIJA DESTILATA JABUKE

Priska Lukin, 0058206632

Sažetak: Jabuka (*Malus domestica sp.*) je voće koje se često koristi za proizvodnju rakije u Hrvatskoj. Određeni omjer kiselina i šećera u nekim vrstama jabuke doprinosi kvaliteti destilata pa se većinom koriste vrste Jonatan i Zlatni delišes. Konačni proizvod je jabukovača - voćna rakija dobivena destilacijom prefermentiranog mošta jabuke. Tijekom procesa proizvodnje ispitivanih uzoraka korištena je frakcijska destilacija, kojom se najbolje izdvajaju aromatske komponente koje pridonose kvaliteti destilata. Cilj ovog rada je praćenje procesa proizvodnje rakije od jabuke i određivanje njenih karakteristika. Određena je koncentracija hlapivih komponenti (ukupni esteri i kiseline), metanola i etanola u različitim frakcijama destilata. Rezultati su pokazali da je koncentracija hlapivih komponenti najveća u prvoj frakciji, jednako kao i koncentracija metanola i etanola. Njihov udio se smanjuje tijekom destilacije, zbog čega je njihova koncentracija u drugoj frakciji manja.

Ključne riječi: frakcijska destilacija, jabuka, voćna rakija, rektifikacija

Rad sadrži: 22 stranice, 8 slika, 1 tablica, 23 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno – biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Damir Stanzer

Pomoć pri izradi: mag. ing. Karla Hanousek Čiča, asistent

Datum obrane: 10.9.2018

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
University undergraduate study Food Technology

Department of Food Engineering
Laboratory for Fermentation and Yeast Technology

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Food Technology

PHISICAL AND CHEMICAL CHARACTERIZATION OF APPLE DISTILLATE

Priska Lukin, 0058206632

Abstract: (do 150 riječi)

The apple (*Malus domestica sp.*) is a fruit which is often used for brandy production in Croatia. A certain ratio of acids and sugars in some types of apples contribute to the quality of distillates, so commonly Jonatan and Golden Delis apples are used. The final product is a fruit brandy obtained by distillation of the fermented apple mash. During the production process of the tested samples, fractional distillation was used, which best distinguishes the aromatic components that contribute to the quality of the distillate. The aim of this paper is tracking the production process of apple brandy and determine its characteristics. The concentration of volatile components (total esters and acids), methanol and ethanol is determined in different distillate fractions. The results showed that the concentration of esters and acids were highest in the first fraction, just as the concentration of methanol and ethanol. Their proportion decreases during distillation, which is why their concentration in the second fraction is smaller.

Key words: apple brandy, fractional distillation, fruit brandy, rectification

Thesis contains: 22 pages, 8 figures, 1 tables, 23 references

Original in: Croatian

Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: PhD Damir Stanzer, Associate Professor

Technical support and assistance: Mag.ing. Karla Hanousek Čiča, Assistant

Defence date: 10.9.2018

Sadržaj

1	UVOD	1
2	TEORIJSKI DIO	2
2.1	Jaka alkoholna pića	2
2.2	Voćne rakije	3
2.3	Jabukovača	3
2.3.1	Sirovina – jabuka	3
2.3.2	Berba i priprema sirovine	4
2.3.3	Alkoholna fermentacija	5
2.3.4	Destilacija	6
3	EKSPERIMENTALNI DIO	11
3.1	Materijali	11
3.2	Metode rada	12
3.2.1	Određivanje etanola metodom po Martin – Dietrichu	12
3.2.2	Određivanje pH	13
3.2.3	Određivanje ukupnih kiselina	13
3.2.4	Određivanje ukupnih estera	13
3.2.5	Određivanje metanola	14
4	REZULTATI I RASPRAVA	16
4.1	Kemijske komponente u destilatu rakije	17
5	ZAKLJUČAK	20
6	LITERATURA	21

1 UVOD

Jaka alkoholna pića su pića s posebnim senzorskim svojstvima namijenjena za ljudsku potrošnju, gdje je minimalni udio alkohola 15% vol. (NN 06/2009). Među njima postoji kategorija rakija od voća, prirodno jako alkoholno piće koje se dobiva fermentacijom i destilacijom mesnatih plodova voća. U Republici Hrvatskoj su jabuke, kruške i šljive najzastupljenije vrste voća, zbog čega se od njih najviše proizvode voćne rakije. Osim njih, proizvode se i komovica (destilat groždane komine zaostale nakon cijedenja vina) i loza (destilat prefermentirane groždane komine).

Jabuka je jedno od najčešće uzgajanih vrsta voća u svijetu, a u Hrvatskoj od ukupnih voćnjaka, voćnjaci jabuka zauzimaju oko 20% (Čmelik, 2009). Postoji vrlo veliki broj vrsta koje se razlikuju po tvrdoći, količini šećera, kiselina, boji, aromi i sl., međutim zajedničko im je što sadrže sve potrebne nutrijente i veliku količinu antioksidansa. Prema vremenu sazrijevanja mogu se podijeliti na ljetne, jesenske i rane zimske vrste, a razlika je u tome što ljetne vrste sadrže više kiselina i manje šećera dok je kod zimskih obrnuti slučaj. Plod jabuke u svojoj konzumnoj zrelosti sadrži oko 7 - 14% ukupnih šećera, 4 - 8 g/L kiselina i sadrži povećanu količinu pektinskih tvari.

Omjer kiselina i šećera u određenim vrstama jabuke idealan je za dobivanje rakije odlične kvalitete. Zbog toga je za proizvodnju destilata najbolje upotrijebiti sorte Jonatan i Zlatni delišes. Prilikom njihovog mljevenja potrebno ih je čim više usitniti, jer se time smanjuje vrijeme fermentacije i pospješuje dobra aroma destilata. Dodatkom selekcioniranog kvasca u kominu i korištenjem enzima dobiva se destilat boljih organoleptičkih svojstava i kvalitete.

Prednosti korištenja kolona tijekom destilacije su smanjenje koncentracije štetnih tvari u destilatu i jednostavnija regulacija i kontrola parametara i kolonskih uređaja. Destilaciju je potrebno provoditi do oko 70% etanola, a dodavanjem vode određenih svojstava se korigira postotak etanola do željene vrijednosti (Šubarić, 2006).

U ovom radu ispitani su fizikalno-kemijski parametri kvalitete destilata jabuke tj. određena je količina etanola, metanola, ukupnih kiselina i estera u svakoj sakupljenoj frakciji destilata jabuke.

2 TEORIJSKI DIO

2.1 Jaka alkoholna pića

Jaka alkoholna pića su alkoholna pića namijenjena za ljudsku potrošnju, koja sadrže minimalno 15 % vol. alkohola te imaju posebna senzorska svojstva (NN 61/2009).

Ona mogu biti proizvedena (i) izravno destilacijom, s ili bez dodatka aroma, prirodno prevrelih sirovina, ili maceracijom ili sličnom preradom bilja u etilnom alkoholu prirodnog podrijetla, (ii) ili miješanjem jakog alkoholnog pića sa drugim jakim alkoholnim pićima, etanolom prirodnog podrijetla ili drugim alkoholnim pićima.

Prema pravilniku o jakim alkoholnim pićima (NN 61/2009), etilni alkohol koji se koristi u proizvodnji jakih alkoholnih pića mora biti poljoprivrednog podrijetla, te se ne smije osjetiti miris i okus drugačiji od onoga koji potječe od upotrijebljenih sirovina. Dodani etanol smije imati minimalnu alkoholnu jakost od 96%. Jaka alkoholna pića ne smiju sadržavati alkohol sintetičkog podrijetla niti neki drugi alkohol koji nije poljoprivrednog podrijetla.

Ovisno o tehnološkom postupku, količini alkohola ili šećera u pićima, jaka alkoholna pića se mogu svrstati u prirodna jaka alkoholna pića, umjetna jaka alkoholna pića i aromatizirana vina.

Prirodna jaka alkoholna pića proizvode se destilacijom i alkoholnom fermentacijom prirodne sirovine, a karakterizirana su specifičnom aromom koja potječe iz sirovine iz koje je proizvedeno piće, te nije dozvoljen dodatak alkohola i aroma. Ovisno iz koje se sirovine proizvodi, prirodna jaka alkoholna pića se dijele na voćne rakije (jabukovača, viljamovka), žitne rakije (vodka, whiskey) i šećerne rakije (rum).

Umjetna jaka alkoholna pića proizvode se maceracijom biljnih sirovina u etilnom alkoholu poljoprivrednog podrijetla i destilacijom macerata, gdje se kasnije destilat miješa s etilnim alkoholom i aromatskim spojevima. Sadrže prirodnu aromu biljke koja je korištena u maceraciji i ne sadržava štetne i gorke supstance koje se ne destiliraju.

Aromatizirana vina proizvode se maceracijom aromatičnih biljaka. Vino koje se koristi za pripremu aromatiziranog vina mora, prije samog postupka obogaćivanja, biti prisutno u završnom proizvodu najmanje 75% (Grba i Stehlik-Tomas, 2010).

2.2 Voćne rakije

Voćne rakije proizvode se destilacijom prefermentirane komine voća, gdje se sirovina tj. voće bere u fazi pune tehnološke zrelosti kada je količina šećera maksimalna, a sortna aroma najizraženija (Puškaš, 2011). Najvažnija karakteristika voćnih rakija je karakteristična aroma koja potječe iz sirovine iz koje je proizvedena rakija.

Sirovine koje se najčešće koriste u Hrvatskoj jesu šljive, a iza njih jabuke i kruške, ali može se općenito koristiti bilo koje voće koje ima dovoljnu količinu fermentabilnih šećera kako bi ih kvasac mogao previrati. Za proizvodnju vrhunske rakije voće mora biti fiziološki zrelo, neoštećeno i dobro čuvano, a najznačajniji parametri kvalitete voća su količina šećera, kiselina, proteina, vitamina i ostalih organskih tvari koji rakijama daju karakterističan okus, miris i boju (Banić, 2006).

2.3 Jabukovača

2.3.1 Sirovina – jabuka

Jabuka (*Malus domestica*) je naše najrasprostranjenije jabučasto voće. Njen bogat kemijski sastav i njeno lako čuvanje čini ovo voće najvrjednijim za konzumaciju u svježem stanju u bilo koje doba godine. Za proizvodnju rakije od jabuke je značajno poznavati količinu šećera i kiselina u plodovima, gdje su se od sorti najznačajnije pokazale vrste Jonatan i Zlatni delišes budući da su bogatiji kiselinama i šećerima u odnosu na ostale sorte jabuke (Banić, 2006). Jabuka sadrži 80% vode i 20% suhe tvari. Prosječan sadržaj šećera u jabukama je između 3-15%, ovisno o vrsti i stupnju dozrelosti.



Slika 1. Vrste „Jonagold“ (lijevo) i „Zlatni delišes“ (desno)

(Izvor: <http://www.volim-jabuke.com/sorte/>)

2.3.2 Berba i priprema sirovine

Jabuka se bere u fazi konzumne zrelosti - tada aroma jabuke najviše dolazi do izražaja i sadrži najveći udio šećera. Berba se većinom provodi ručno kako bi se minimaliziralo oštećenje ploda, iako se zbog nedostatka radne snage sve češće primjenjuje automatizirana berba. Pri berbi je obavezno ukloniti peteljke jabuke kako ne bi došlo do njihovog vrenja u komini i pojave neugodnih mirisa koji se zatim mogu prenijeti na rakiju što utječe na njenu kvalitetu. Prilikom prihvata sirovine kontrolira se udio šećera, a zatim se jabuke sortiraju (plodovi moraju biti zreli i zdravi) i peru kako bi se uklonila zemlja i ostale mehaničke nečistoće.

2.3.2.1 Muljanje i prešanje

Muljanje i prešanje se provode kako bi proces fermentacije trajao kraće, ali i da bi se šećer tj. saharoza koja se nalazi u jabuci čim više oslobodila i prefermentirala u etanol, što ne bi bilo moguće kada bi se cijeli plodovi jabuke koristili u procesu fermentacije. Većinom se ova tehnološka operacija provodi s mlinovima ili muljačama s valjkom, pri čemu je potrebno ukloniti koštice koje mogu dati gorak okus komini a time i rakiji što je nepoželjno. Prilikom okretanja valjaka dolazi do istiskivanja mesa i pokožice kroz sita, gdje se naknadno uklanjanju koštice. Mljevene jabuke se zatim transportiraju u posude u kojima se provodi fermentacija.

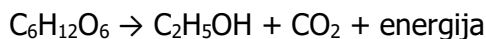


Slika 2. Uređaj za pasiranje jabuka

(Izvor: <https://a-holstein.de/obstverarbeitung/obstmuser/>)

2.3.3 Alkoholna fermentacija

Alkoholna fermentacija je složeni biokemijski proces gdje u prisustvu kvasca dolazi do razgradnje glukoze i ostalih monosaharida, pri čemu nastaju etanol i CO₂. Reakcija fermentacije se može opisati sljedećom jednadžbom:



Fermentacija se odvija u anaerobnim uvjetima gdje uz glavne produkte, etanol i CO₂ nastaju i drugi spojevi – esteri, viši alkoholi, metanol; oni značajno utječu na aromu i kvalitetu rakije. Fermentacija može biti spontana ili kontrolirana. Spontana fermentacija odvija se pomoću mješovitih kultura mikroorganizama koje su prirodno prisutne na sirovini, čime fermentacija traje duže i kvaliteta proizvoda nije ujednačena. Kontroliranu fermentaciju provodi čista kultura kvasaca koja je dodana komini čime se postiže ujednačena kvaliteta konačnog proizvoda. Tijekom fermentacije se koncentracija fermentabilnih šećera (šećeri koje kvasac može prevesti u etanol) smanjuje, a količina etanola povećava. Fermentacija završava kada kvasac prevede sve fermentabilne šećere u etanol čime se koncentracija alkohola ustali, a količina šećera u komini padne na 4 – 12 Oë (1 – 3 °Brix).

Kvasac *Saccharomyces cerevisiae*, koji provodi fermentaciju radi posjedovanja enzima koji su nužni za provođenje ovog procesa, jednostanični je organizam i vrlo je otporan na različite uvjete te brzo provodi fermentaciju, zbog čega se najčešće primjenjuje prilikom alkoholne fermentacije. Optimalna temperatura za rast kvasaca je od 25 – 28 °C, međutim kvasci prilikom fermentacije oslobađaju energiju u obliku topline, radi čega je potrebno pripaziti na to da temperatura na početku procesa ne prelazi 20 °C. Osim toga na temperaturi iznad 20°C dolazi do hlapljenja pojedinih aromatskih komponenti. Također je poželjno dodati amonijev sulfat ili slična hranjiva, s obzirom na to da je jabučna komina siromašna dušikovim spojevima što usporava fermentaciju ako hranjivo nije dodano (Lučić, 1987).

Vrijeme fermentacije ovisi o količini šećera, temperaturi na kojoj se odvija i količini prisutnog kvasca koji provodi fermentaciju (Grba, 2009). Fermentacija komine jabuke otprilike traje 2-3 tjedna, ovisno o navedenim parametara.

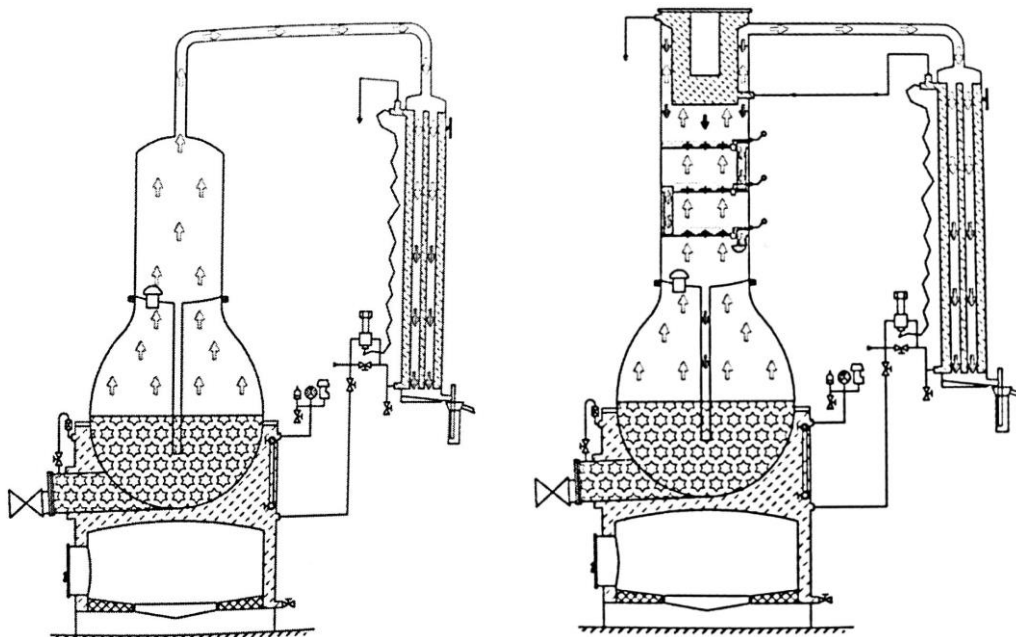


Slika 3. Tankovi u kojoj se fermentira komina jabuke

(Izvor: <http://rakije-perkovic.hr/galerija/>)

2.3.4 Destilacija

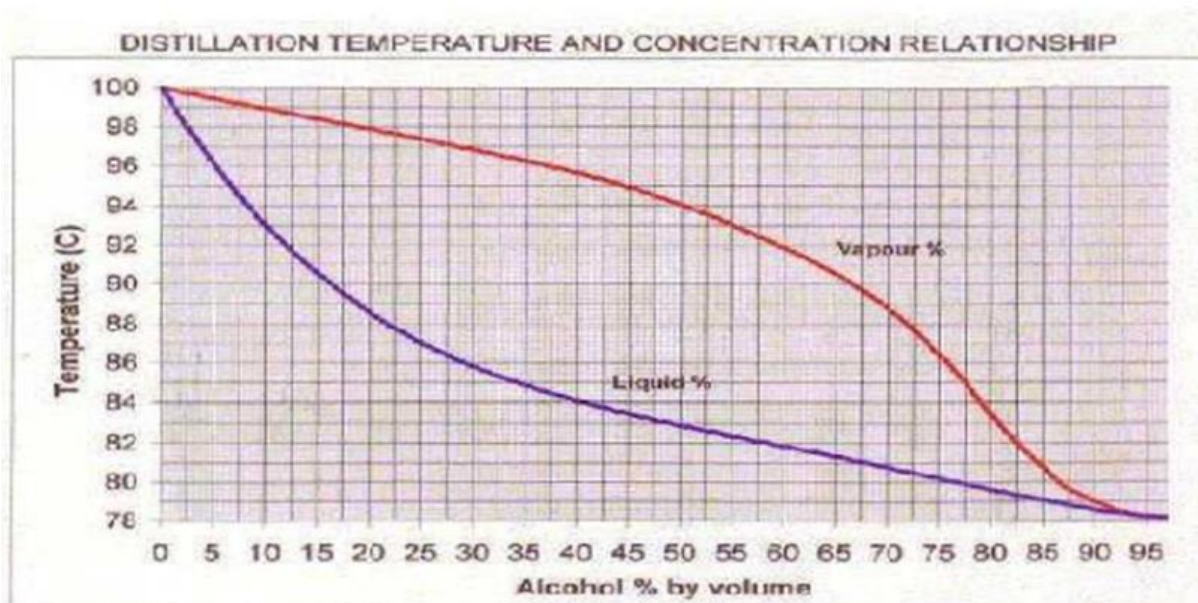
Nakon završene fermentacije slijedi najvažniji postupak u cijelom tehnološkom procesu proizvodnje rakije – destilacija. Tijekom ovog procesa fermentirana se komina zagrijava u uređaju za destilaciju, čime hlapljive komponente prelaze u plinovito stanje te na temelju različitih temperatura vrelišta dolazi do njihovog razdvajanja. Nastale pare hlađenjem se ukapluju i skupljaju u spremnike. Cilj je izdvajanje alkohola etanola i primjesa u povoljnom omjeru koji daje specifične karakteristike rakiji – o tom odnosu ovisi kvaliteta. Za destilaciju su se najbolje pokazali bakreni kotlovi koji najbolje provode toplinu te uklanjanju sumporne spojeve (Puškaš, 2011). Proces destilacije je potrebno provesti odmah nakon završene fermentacije ili najkasnije 2-3 tjedna nakon fermentacije, kako bi se spriječilo djelovanje plijesni i bakterija koje uzrokuju kvarenje komine (Grba, 2009).



Slika 4. Shematski prikaz kotlova za destilaciju i hlađenje para – kod jednostavne destilacije (lijevo), kod kotlova s deflegmatorom i kolonama (desno) (Jäger, 2006).

2.3.4.1 Princip destilacije

Destilacija se temelji upravo na različitim temperaturama vrelišta komponenata u smjesi. Temperaturu vrelišta kapljevine postiže kada se njen parcijalni tlak izjednači s atmosferskim pa će s tim kapljevine s višim tlakom para tj. nižim vrelištem hlapiti pri nižim temperaturama nego one s nižim tlakom para. Radi toga će para iznad dvokomponentne smjese sadržavati uvijek više onu komponentu koja ima veći tlak para (Slika 5).

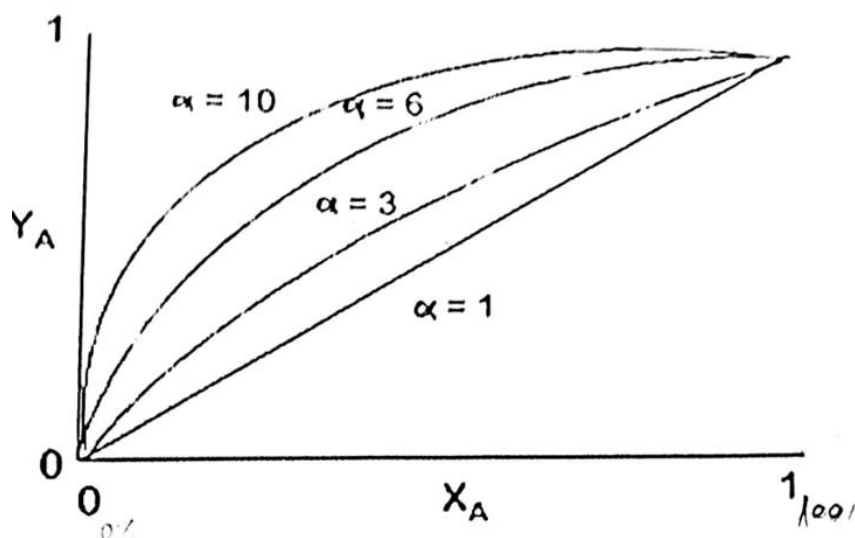


Slika 5. Ovisnost temperature i koncentracije alkohola prilikom destilacije (www.pbf.hr)

Važna vrijednost kod destilacije je relativna hlapivost, koja je mjera razlike hlapivosti tj. točki vrelišta dviju komponenata te pokazuje koliko je lako ili teško odvojiti jednu komponentu od druge. Definira se na sljedeći način:

$$\alpha = \frac{\frac{Y_A}{X_A}}{\frac{Y_B}{X_B}}$$

gdje su Y_A i Y_B molarni udjeli komponenata A i B u pari, a X_A i X_B molarni udjeli komponenata A i B u kapljevinu. Kako bi razdvajanje komponenata bilo čim jednostavnije, vrijednost α ne smije biti 1, jer u tom slučaju komponente A i B imaju slične karakteristike pare i blisku temperaturu vrelišta čime je separacija vrlo otežana. Kod lakše hlapivih komponenti, gdje je $\alpha > 1$, razdvajanje je olakšano. Ovisnost molarnog udjela neke komponente u pari o molarnom udjelu komponente u kapljevinu se može prikazati grafički:



Slika 6. Ovisnost molarnog udjela neke komponente u pari o molarnom udjelu komponente u kapljevinu

Iz grafa se može primjetiti da povećanjem relativne hlapljivosti komponente raste i molarni udio komponente u pari.

Destilacija se može provesti pod atmosferskim tlakom ili vakuumom, jednostavno, frakcijski itd. Pri atmosferskom tlaku se destilacija kontrolira jednostavno hlađenjem i grijanjem, dok se vakuumska primjenjuje ako se žele očuvati toplinski osjetljive komponente tijekom isparavanja; međutim to se više koristi prilikom proizvodnje aroma (Jäger, 2006). Jednostavna destilacija se provodi zagrijavanjem tekućine u destilacionom kotlu te dolazi do ukapljavanja pare i odvođenja destilata.

2.3.4.2 Frakcijska destilacija jabukovače

Grijanjem fermentirane komine u kotlu dolazi do izdvajanja alkoholno-vodenih para. U takvim smjesama para nalaze se i druge hlapljive komponente čiju destilaciju određuju njihova točka vrelišta, promjena koncentracije etanola tijekom destilacije i njihova topljivost u etanolu i vodi. Svaka komponenta prisutna u prevreloj komini sadržana je u jednoj od 3 frakcije koje se prilikom frakcijske destilacije razdvajaju: prvijenac, srce i patoka.

Frakcija prvijenca

Povećanjem temperature u kotlu prvo dolazi do hlapljenja komponenti s nižim točkama vrelišta (do 64,7 °C) koje se sakupljaju u prvoj frakciji tj. prvijencu. Zbog prisutnih aldehida, ketona ali i povećane koncentracije metanola i estera (etil-acetat), prvijenac ima oštar miris. Kod voćnih rakija prvijenac iznosi 1 -1,5% od ukupnog volumena destilata, ovisno o količini pektina u pokožici sirovine. Komponente u prvijencu su potpuno ili

djelomično topljive u etanolu. Ova frakcija se skuplja od početka ukapljivanja para do 65-70% vol. alkohola (Pieper,1993).

Frakcija srca

U ovoj frakciji se nalaze niže koncentracije ukupnih kiselina i estera (etil-acetat) koje daju ugodan miris i kvalitetu konačnom proizvodu. Koncentracija etanola se smanjuje tijekom destilacije, međutim u frakciji srca je još uvijek prisutna u većem postotku. Prednost frakcijske destilacije je mogućnost podešavanja koncentracije etanola u izlaznom destilatu, a može se odrediti pomoću alkoholmetra iako postoje i drugi načini za presijecanje frakcije srca, kao što su određivanje temperature u parovodnoj cijevi, čime se srce sakuplja do temperature od 87 °C (Spaho, 2007). Ova frakcija se prestaje sakupljati kada količina etanola padne na oko 40-45 vol.% alkohola, što je izbor svakog proizvođača.

Frakcija patoke

Posljednja frakcija tj. patoka sakuplja se kada je koncentracija etanola ispod 42 vol.% ili kada temperatura parovodne cijevi dosegne 87 °C. U ovoj frakciji se nalaze vodena para i teško hlapive komponente neugodnog mirisa (viši alkoholi, kiseline i esteri). Sakuplja se sve do temperature od 94 °C.

Nakon završene destilacije, željena rakija je srce (srednja frakcija) koju je potrebno „korigirati“ miješanjem s omekšanom vodom do 40% etanola.

2.3.4.3 Rektifikacijski uređaj za destilaciju

Povećana koncentracija vode i ostalih primjesa u alkoholnim parama nepovoljno utječe na kvalitetu destilata. Iz tog razloga se koriste rektifikacijski uređaji za destilaciju kojima se uklanja voda i ostale primjese u alkoholnim parama, ali i povećava koncentracija etanola.

Budući da je cilj dobiti destilat s visokom koncentracijom etanola, koriste se uređaji za destilaciju koji se sastoje od grijača, kotla za destilaciju, rektifikacijskih kolona, kondenzatora (izmjenjivača topline) i deflegmatora.

Grijanjem komine dolazi do isparavanja vodeno-alkoholnih para koje prolaze kroz rektifikacijski uređaj do deflegmatora, gdje dolazi do njihovog djelomičnog hlađenja i kondenzacije. Time se dobiju pare bogatije etanolom dok se flegma (djelomično kondenzirana voda) vraća prema kotlu preko rektifikacijskih kolona. Kolone su u obliku vertikalnog cilindra s punilima različitih oblika ili pregradama u obliku preljevniha plitica – tako se flegma razlijeva na što veću površinu, a uzlazna para iz kotla prolazi kroz presjeke. Plitice

koje su potopljene tekućinom prisiljavaju uzlaznu paru da se probija kroz sloj tekućine, a takvim višekratnim kontaktom pare i tekućine dolazi do kondenzacije teže hlapivih komponenti u pari i isparavanja lakše hlapivih komponenti u tekućini.

Korištenjem ovakvog uređaja destilacija se vrši jednom i dobiva se rakija veće čistoće i koncentracije etanola.



Slika 7. Kotao za destilaciju s kolonom i deflegmatorom (vlastita fotografija)

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Materijali

Uzorci destilata

U ovom radu određeni su pH, volumni dio etanola i metanola, ukupne kiseline i ukupni esteri u različitim frakcijama destilata jabuke te same prevrele komine jabuke. Korišteni uzorci komine i frakcija destilata prevrele komine preuzeti su iz destilerije Perković iz Bregane.

Kemikalije

- destilirana voda
- alkalna voda
- otopina škroba
- kalijev bikromat

- natrijev tiosulfat
- kalijev jodid
- natrijev hidroksid, otopina 0,1 mol/L
- fenolftalein
- klorovodična kiselina, otopina 0,1 mol/L
- fosformna kiselina
- oksalna kiselina
- sulfitna kiselina
- Schiffov reagens
- bezvodni natrijev sulfat
- kloridna kiselina
- metanol
- 30%-tni etanol

3.2 Metode rada

3.2.1 Određivanje etanola metodom po Martin – Dietrichu

Princip određivanja

U prisutnosti sulfatne kiseline s kalijevim bikromatom dolazi do oksidacije etanola u octenu kiselinu, pri čemu se oksidacija ne nastavlja s obzirom na to da je octena kiselina pri tim uvjetima stabilna. Preostali kalijev bikromat reagira s dodanim kalijevim jodidom pri čemu nastaje elementarni jod koji se, uz škrob kao indikator, titrira natrijevim tiosulfatom (Kretschmar, 1955).

Postupak određivanja

Uzorci frakcija razrijeđeni su 100 puta. 1 mL na taj način razrijeđenog uzorka u kojem se određuje etanol doda se u 10 mL alkalne vode. Aparatura se spoji tako da „most“ bude uronjen u 20 mL otopine kalijeva bikromata, pri čemu dolazi do promjene boje uzorka u zeleno-narančastu te prekida destilacije. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, u uzorak je dodan kalijev jodid na vrhu špatule i 1 mL 2%-tne otopine škroba kao indikatora nakon čega je otopina titrirana natrijevim tiosulfatom do promjene boje uzorka u plavozelenu. Količina etanola se u uzorku određuje pomoću formule:

$$\text{EtOH (\%)} = \frac{(V(\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{slijepa proba}) - V(\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{uzorak})) \cdot 0,146}{V(\text{uzorak})} \cdot r$$

gdje je:

r = stupanj razrjeđenja, koji je u ovom slučaju 100

Slijepa proba – za analizu je upotrijebljeno 1 mL destilirane vode u 10 mL alkalne vode te je ponovljen gore navedeni postupak.

3.2.2 Određivanje pH

Prije početka provedbe analize, potrebno je kalibrirati elektrodu pH-metra (Schott CG 842, Njemačka) prema uputama proizvođača. Kada je kalibrirana, može se provesti analiza tako da se u uzorak uroni elektroda pH-metra te se vrijednost očitava kada se vrijednost na zaslonu ustali. Zatim se elektroda pH-metra prije sljedećeg mjerenja ispere destiliranom vodom i posuši staničevinom te je spremna za iduće mjerenje.

3.2.3 Određivanje ukupnih kiselina

Princip određivanja

Metoda se temelji na neutralizaciji svih slobodnih organskih i anorganskih kiselina i njihovih soli otopinom natrijevog hidroksida uz fenolftalein kao indikator pri čemu se uzorak titrira do promjene boje.

Postupak određivanja

U 50 mL uzorka doda se nekoliko kapi fenolftaleina kao indikator te se titrira s 0,1 molarnom otopinom natrijevog hidroksida do promjene boje iz bezbojnog u ružičasto. Utrošak lužine za titraciju je potreban za izražavanje količine ukupnih kiselina pomoću formule:

$$\text{ukupne kiseline} \left(\frac{\text{g}}{100 \text{ L a. a.}} \right) = f \cdot 6 \cdot V(\text{NaOH utrošeno na titraciju}) \cdot \frac{100}{50 \text{ mL}}$$

gdje je: f = faktor razrjeđenja

3.2.4 Određivanje ukupnih estera

Princip određivanja

Ukupni esteri se određuju neutralizacijom kiselina i saponifikacijom (hidrolizom) estera u lužnatoj sredini. Uzorci moraju prvo biti razrijeđeni na 30% vol., a zatim se neutraliziraju natrijevim hidroksidom uz dodatak fenolftaleina kao indikator. Nakon toga se vrši destilacija uz povratno hladilo, a zatim retitracija (nakon što se destilat ohladi na sobnu temperaturu) koja se vrši otopinom klorovodične kiseline uz

fenolftalein kao indikator. S obzirom na to da je dolazilo do neprestanog obezbojenja grijane otopine, uzorci su umjesto na 30% vol. razrijeđeni na 15% vol.

Postupak određivanja

50 mL uzorka se otpipetira u tikvicu s okruglim dnom uz dodatak 10 mL natrijevog hidroksida pri čemu dolazi do ružičastog obojenja te se otopina kuha 30 minuta uz povratno hladilo. Tijekom kuhanja je moguće obezbojenje otopine, pa je kod takvog slučaja potrebno otpipetirati dodatnih 10 mL otopine natrijevog hidroksida. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, uzorak se retitrira s 0,1 mol/L otopinom klorovodične kiseline do promjene boje iz bezbojnog u ružičasto.

Jednaki postupak se provodi za slijepu probu, gdje je potrebno u tikvicu s okruglim dnom otpipetirati 50 mL 30% apsolutnog alkohola.

Ukupni esteri se prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima (NN 61/2009) izražavaju u g/100 L apsolutnog alkohola (izraženi kao etilacetat), a izračunavaju se prema utrošku natrijevog hidroksida utrošenog za neutralizaciju i hidrolizu estera prema formuli:

$$\text{Ukupni esteri} \left(\frac{\text{g}}{100 \text{ L a. a.}} \right) = (b - a_{\text{uzorak}}) - (b - a_{\text{slijepa proba}}) \cdot 8,8 \cdot 20 \cdot \frac{100}{15}$$

gdje su:

- b – količina dodane 0,1 M NaOH
- a_{uzorak} - količina dodane 0,1 M HCl za titraciju u uzorku
- $a_{\text{slijepa proba}}$ - količina dodane 0,1 M HCl za titraciju u slijepoj probi
gdje 1 mL 0,1 mol/L otopine NaOH odgovara 8,8 mg etilacetata
- 20 – preračunavanje na litru proizvoda ($50\text{mL} \cdot 20 = 1 \text{ litra}$)
- $100/15$ – faktor preračunavanja na apsolutni alkohol

3.2.5 Određivanje metanola

Princip određivanja

Metanol u kiseloj sredini oksidira do formaldehida – koriste se kolorimetrijske metode gdje formaldehid s odgovarajućim reagensom daje obojeni kompleks. Intenzitet boje obojenog kompleksa ovisi o količini metanola. (Pravilnik o metodama uzimanja uzoraka i vršenja hemijskih i fizičkih analiza alkoholnih pića, 1987).

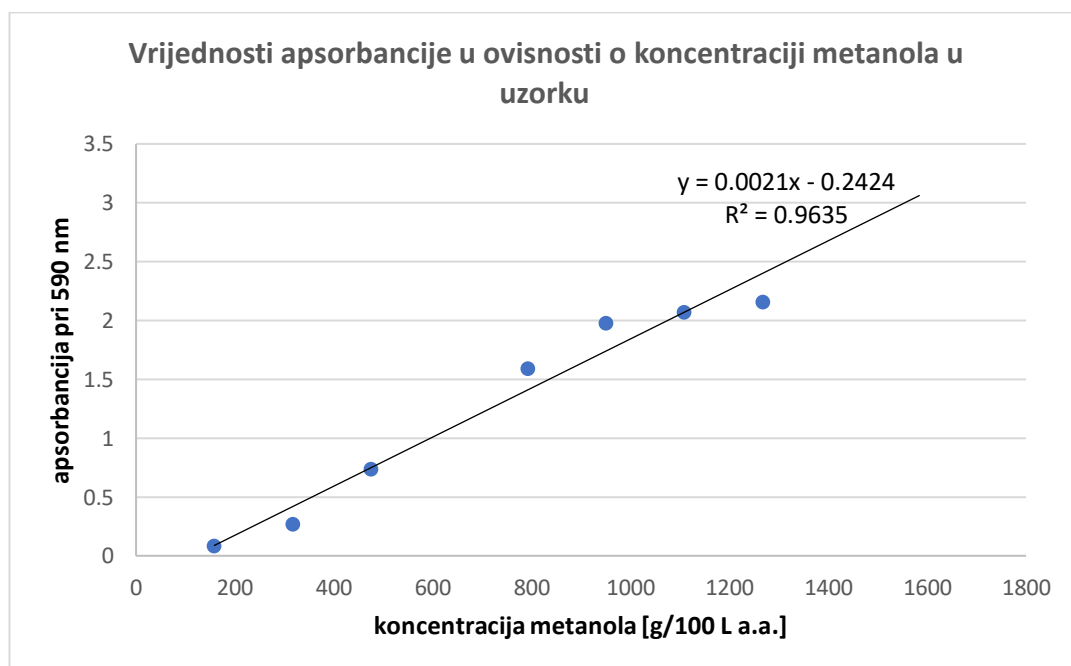
Postupak određivanja

Uzorak je potrebno razrijediti na 30% vol. destiliranom vodom na slijedeći način:

$$\frac{\text{alkoholna jačina na koju razrjeđujemo uzorak}}{\text{količina etanola u uzorku}} \cdot 100 = \text{potrebno razrjeđenje}$$

0,2 mL na taj način pripremljenog uzorka potrebno je otpipetirati u čistu epruvetu zajedno s 5 mL permanganat – fosforne kiseline. Otopinu je potrebno ostaviti na sobnoj temperaturi 15 minuta, nakon čega se dodaje 2 mL otopine oksalne kiseline. Dodatkom oksalne kiseline potrebno je promućkati epruvetu, pri čemu dolazi do promjene boje iz crvene u bezbojnu. Nakon toga je potrebno dodati 5 mL Schiffovog reagensa, otopina se promućka i ostavi 2 sata. Dobiveno obojenje očitava se pri 590 nm na spektrofotometru.

Iz dobivenih vrijednosti apsorbancije moguće je odrediti koncentraciju metanola u frakcijama destilata pomoću baždarnog dijagrama. Baždarni dijagram je dobiven pripremom osnovne otopine 1%-tnog metanola otopljenog u 2,5%-tnom etanolu. Od osnovne otopine se pripremaju standardne otopine koje sadrže različite koncentracije metanola koje se onda pripremaju za mjerenje apsorbancije kao i uzorak u kojem se određivala količina metanola. Na apscisi se označava koncentracija metanola a na ordinati vrijednosti apsorbancije. (Pravilnik o metodama uzimanja uzoraka i vršenja hemijskih i fizičkih analiza alkoholnih pića, 1987).



Slika 8. Baždarni dijagram za određivanje koncentracije metanola u uzorku

Iz konstruiranog baždarnog dijagrama odnosno iz dobivene jednadžbe pravca se može očitati koncentracija metanola u uzorku (x) ako imamo apsorbanciju (y), gdje se koncentracija metanola izražava u gramima po 100 litara apsolutnog alkohola.

4 REZULTATI I RASPRAVA

Rezultati analize kemijskim metodama

Tablica 1. Rezultati analize parametara analiziranih frakcija jabukovače

	Prva frakcija (prvijenac)	Druga frakcija (srce)	Prevrela komina
Koncentracija etanola [%]	73,73	69,35	6,64
Ukupne kiseline [mg CH ₃ COOH/L pića]	216	144	8490
pH	6,12	6,02	3,65
Ukupni esteri [mg /100 L a.a.]	756,8	457,6	-
Koncentracija metanola [%] [g/100 L a.a.]	602,43	461	-

Cilj ovog rada je bio provesti kemijsku analizu destilata od jabuke kako bi dobili podatke o ispravnosti i kvaliteti destilata dobivenog frakcijskom destilacijom s rektifikacijom.

U destileriji Perković proizvedena je rakija od jabuke, s naglaskom da se destilacija provodila frakcijski s rektifikacijom. Prvo se plodovi jabuke sortiraju, peru i melju, a komina mora biti bez koštica ili sličnih nečistoća. Najjednostavniji način za to je upotreba uređaja za pasiranje čime se dobije kaša jabuke, dok se istovremeno uklanjaju koštice. Kaša jabuke se zatim provodi do tankova za fermentaciju. Fermentacija se provodi pomoću selekcioniranih kvasaca (u anaerobnim uvjetima), pri čemu nastaju kao glavni produkti etanol i CO₂. Uz njih nastaju i kiseline, esteri, metanol i viši alkoholi čija koncentracija utječe na kvalitetu proizvoda.

Tijekom fermentacije se koncentracija fermentabilnih šećera smanjuje, a količina etanola povećava, a završava kada se koncentracija etanola ustali i količina šećera u komini padne na 4 – 12 Oë (1 – 3 °Brix). Kod jabuke fermentacija otprilike traje 2-3 tjedna.

Fermentirana komina se zatim pomoću pumpe provodi do kotla za destilaciju, gdje se komina grije. Grijanjem komine dolazi do hlapljenja komponenti koje se nalaze u njoj (etanol, metanol, esteri, kiseline...), s time da prvo komponente s niskom točkom vrelišta kondenziraju a zatim one s višom točkom vrelišta. U destileriji Perković jabukovača se proizvodi frakcijskom destilacijom s rektifikacijom, (Slika 7) pa su u prvoj frakciji tj. u prvijencu u najvećoj koncentraciji prisutni metanol, etil-acetat, aldehidi i ketoni, ali i etanol; ove komponente u povećanoj koncentraciji imaju neugodan i oštar miris te ova frakcija nije za piće. Kada koncentracija etanola padne na 65%vol., skuplja se srednja frakcija u kojoj se izdvajaju niže koncentracije etanola i hlapivih tvari od onih u prvoj frakciji – ova frakcija je ona „konačna rakija“ koja se pije na kraju. Kada koncentracija etanola padne na 40-45%vol., skuplja se posljednja frakcija – patoka. U ovoj frakciji nalaze se komponente s visokom točkom vrelišta i neugodnim mirisom (viši alkoholi, kiseline i esteri).

Frakcijska destilacija s rektifikatorom i deflegmatorom daje jači i čistiji destilat – time se kvaliteta znatno povećava. Dobivena rakija se omekšava vodom do 40% etanola i koristi se za maceraciju voća i trava za proizvodnju likera i travarica, stoga ne smije imati izraženu aromu.

4.1 Kemijske komponente u destilatu rakije

Primarna aroma destilata potječe iz same sirovine, u ovom slučaju jabuke. U destilatu se nalaze brojni sastojci koji su nosioci sekundarne arome i okusa destilata. Pojedini su štetni i nisu poželjni pa je cilj u destileriji smanjiti koncentraciju takvih komponenti. Pod njih spadaju metanol, benzaldehid, etil-karbamat i cijanovodična kiselina. (Lučić, 1986). Od alkohola su osim etanola prisutni i niži alkohol metanol te propanol, izobutanol, pentanol, glicerol.

Etanol

Etanol je bezbojna neutralna tekućina koja se miješa s vodom u svim omjerima (Pine, 1994). Nastaje razgradnjom glukoze u anaerobnim uvjetima procesom glikolize. Prema literaturi Hagmann (2000) i Lučić (1986), koncentracija etanola je veća u frakciji prvijenca nego u frakciji srca, jer su samom početku destilacije pare zasićenije alkoholom. Etanol reagira s kiselinama čime nastaju esteri ili s aldehydima čime nastaju acetali i poluacetali. Svi navedeni produkti utječu na organoleptiku jabukovače.

Iz rezultata za koncentraciju etanola u različitim frakcijama (Tablica 1) vidljivo je koncentracija etanola 70%, te se smanjuje tijekom destilacije. U svom istraživanju Šubarić (2006) navodi da je koncentracija etanola u frakciji srca 69,6% (destilacija je provedena u kolonskom uređaju), što je gotovo identično dobivenom rezultatu u drugoj frakciji. Takvi

postoci etanola su i očekivani, jer bi frakcija srca trebala imati 65-70% etanola (Nikićević 2013).

Prema Pravilniku o jakim alkoholnim pićima, za rakiju od voća alkoholna jakost je minimalno 37,5%; većina proizvođača, uključujući i Perkovića, dobivenu rakiju omekšanom vodom razrjeđuju do 38%, što je u skladu s Pravilnikom.

Metanol

Metanol je neutralna, bezbojna i zapaljiva tekućina koja se miješa s vodom u svim omjerima (Cortes i sur, 2009). Nastaje razgradnjom pektina u pokožici ploda djelovanjem enzima pektin-esteraza. Prema definiciji su pektini D-galakturonske kiseline čije su karboksilne skupine djelomično esterificirane metilnim alkoholom. Pektin-esteraze hidroliziraju metilnu estersku skupinu, pri čemu nastaje metanol i slobodne jedinice D-galakturonske kiseline. Prisutnost metanola u ograničenim količinama dokazuje prirodnost proizvoda, međutim u većim količinama postaje toksičan, stoga je bitno pratiti njegovu koncentraciju u destilatu. Metanol vrije pri 64,7 °C zbog čega je u najvećoj koncentraciji prisutan u prvijencu tj. prvoj frakciji. Ovisno o vrsti voća tj. o količini pektina u pokožici ploda, potrebno je izdvojiti određen volumen na početku destilacije kako bi se izbjegla povišena koncentracija metanola u rakiji. Kod jabuke se izdvaja oko 1,5% od ukupnog volumena destilata. Količina metanola je kod destilata od različitih vrsta jabuka iznosila od 584 do 900 g/100 L a.a. (Versini i sur., 2009). Koncentracija metanola u drugoj frakciji iznosi 602,43 g /100 L a.a..

Esteri

Esteri su organski spojevi koji nastaju povezivanjem alkohola s kiselinama, pri čemu se odcjepljuje voda. (Jäger, 2006). Glavni su nositelji arome u jakim alkoholnim pićima. S obzirom da se u komini nalazi najviše etanola i octene kiseline, njihovom reakcijom nastaje etil-acetat koji ima jako izraženu voćnu aromu. Njegova količina ovisi o uvjetima u kojima se fermentacija odvija i vrsti kvasaca (Lučić, 1986). U malim količinama ima pozitivan utjecaj na aromu rakije i doprinosi njenoj kompleksnosti, dok u velikim količinama označava da se sirovina skladištila u aerobnim uvjetima tijekom fermentacije ili da frakcioniranje nije pravilno provedeno.

S obzirom da je njegova točka vrelišta 77,1 °C i dobro je topiv u etanolu, isparava zajedno s alkoholnom parom i pojavljuje se najviše u frakciji prvijenca. Analizirajući hlapljive komponente u različitim frakcijama destilata (Šubarić, 2006), koncentracija estera u različitim sortama jabuka veća je u prvijencu nego u srednjoj frakciji. Navedeno se poklapa i s

rezultatima, gdje se koncentracija estera od 756,8 mg/ 100 L a.a. smanjuje prelaskom na srednju frakciju na 457,6 mg/ 100 L a.a..

Kiseline

Kiseline potječu iz sirovine, a budući da octena kiselina čini 60-90% ukupne kiselosti (Nykanen i Nykanen, 1991), kiseline se u jakim alkoholnim pićima izražava u obliku octene kiseline. Ovisno o vrsti sirovine i udjelu šećera u njoj, načinu fermentacije i destilacije ovisi količina octene kiseline u svakoj frakciji. Koncentracija ukupnih kiselina određena je metodom neutralizacije i trebala bi, prema Lučiću (1986), tijekom destilacije rasti s obzirom da su to teško hlapive tvari.

Ukupne kiseline iznose 216 mg $\text{CH}_3\text{COOH/L}$ pića u prvijencu i 144 mg $\text{CH}_3\text{COOH/L}$ pića u srcu. Može se primjetiti blagi pad ukupnih kiselina presjekom destilacije sa prvijenca na srce. Ako se vrijednosti ukupnih kiselina u frakciji srca usporede s radom Spaho i Blesić (2005), može se zaključiti da je koncentracija kiselina niska, što upućuje na to da je fermentacija pravilno provedena i da komina nije „zagađena“ bakterijama octenog vrenja. U radu Šubarića je vidljivo kako je količina kiselina u srcu gotovo jednaka kao i u vlastitim rezultatima, što je i očekivano budući da je destilacija provedena na jednak način.

Komina ima 6,64% etanola i 8,49 g/L ukupnih kiselina izraženih preko octene kiseline, što je ispravno za destilaciju, s obzirom da prema Nikićeviću koncentracija etanola ne smije biti niža od 4%, a količina ukupnih kiselina ne smije biti manja od 5 g octene kiseline/L.

5 ZAKLJUČAK

Na osnovu provedenih kemijskih analiza i prema dobivenim rezultatima i raspravi mogu se izvesti slijedeći zaključci:

1. Jabukovača je voćna rakija proizvedena alkoholnom fermentacijom i destilacijom mošta od jabuke.
2. Fermentacija se odvija u kontroliranim uvjetima, u prisutnosti čiste kulture kvasaca *Saccharomyces cerevisiae*.
3. Frakcijskom destilacijom i primjenom deflegmatora dobije se destilat izvrsne kvalitete, budući da razdvajanjem frakcija dolazi do koncentriranja željenih komponenti u frakciji „srca“, a deflegmacijom se povećava čistoća etanola u destilatu.
4. Koncentracija etanola u frakcijama se kreću u rasponu od 69,35 %vol. do 73,73 %vol., što zadovoljava vrijednosti propisane Pravilnikom.
5. Utvrđene količine metanola se kreću u rasponu od 461 g /100 L a.a. do 602,43 g /100 L a.a., što je manje od maksimalno dozvoljene koncentracije metanola propisane Pravilnikom, dok su vrijednosti koncentracija hlapivih tvari veće od minimalne koncentracije propisane Pravilnikom.
6. Prema Pravilniku rakija od voća ima minimalnu alkoholnu jakost od 37,5%. Prosječna jakost rakije od jabuke iz destilerije Perković iznosi 40%.

6 LITERATURA

1. Arnold Holstein, ><https://a-holstein.de/obstverarbeitung/obstmuser/><, pristupljeno 16.srpnja 2018.
2. Banić, M. (2006) Rakije,whisky i likeri, Gospodarski list, Zagreb.
3. Cortes, S. Rogriguez, R., Salgado, J.M., Domingues, J.M. (2009) Comparative study between Italian and Spanish grape marc spirits in terms of major volatile compounds. Food control **22**, 673-680
4. Čmelik, Z., (2010): Klasični (ekstenzivni) voćnjaci u Hrvatskoj, *Pomologia Croatica*, Vol. 16-2010., br. 3-4, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
5. Grba, S. (2009) Kvasci u biotehnološkoj proizvodnji, Plejada d.o.o., Zagreb., str.185
6. Grba,S., Stehlik-Tomas, V. (2010) Proizvodnja jakih alkoholnih pića, Plejada d.o.o., Zagreb, str. 229-264
7. Hagmann, K. (2000): Von einer edlen Frucht zum Edelbrand. Kleinbrennerei,3, 8-10.
8. Jäger, P. (2006.) Das Handbuch der Edelbranntweine, Schnäpse, Liköre, Leopold Stocker Verlag, Graz.
9. Kretschmar, H. (1955) Hefe und alcohol, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, str. 579-600.
10. Lučić, R. (1987) Proizvodnja jakih alkoholnih pića, Nolit, Beograd.
11. Nykaken, L., Nykaken, I., Maarse, H. (1991): Distilled beverages, U: Volatile compounds in Food and Beverages. New York: Marcel Decker, pp 547-580.
12. Pieper, J. Bruchmann, E.E., Kolb, E. (1993): Technologie der Obstbrennerei, Ulmer, Stuttgart.
13. Pine, S.(1994) Organska kemija, Školska knjiga, Zagreb
14. Pravilnik o jakim alkoholnim i alkoholnim pićima (2009) Narodne novine **61**,Zagreb, (NN 61/09).
15. Pravilnik o metodama uzimanja uzoraka i vršenja hemijskih i fizičkih analiza alkoholnih pića (1987) Službeni list Socijalističke Federativne Republike Jugoslavije **70**, Beograd, (Sl. list SFRJ 70/1987).
16. Puškaš, V. (2011) Priručik za proizvodnju voćnih rakija, Kairos, Sremski Karlovci.

17. Rakije Perković, <http://rakije-perkovic.hr/proizvodi/>, pristupljeno 26. ožujka 2018.
18. Spaho, N. (2007) Efekti presijecanja toka destilacije sirovih destilata šljive na distribuciju viših alkohola i estera, doktorska disertacija, Poljoprivredno-prehrambeni fakultet, Univerzite u Sarajevu.
19. Šubarić, D. (2006), završno izvješće projekta „Standardizacija kvalitete i proizvodnje voćnih rakija“.
20. Tehnologija hrane, <https://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/tehnologija-proizvodnje-vocnih-rakija>, pristupljeno 21. prosinca 2017.
21. Volim-jabuke, <http://www.volim-jabuke.com/sorte/>, pristupljeno 16. srpnja 2018.
22. Versini G., Franco M.A., Moser S., Barhetti P., Manca G. (2009) Characterisation of apple distillates from native varieties of Sardinia island and comparison with other Italian Products. Food Chem. **113**, 1176-1183.
23. Vinogradarstvo, <http://www.vinogradarstvo.com/vocarstvo/jaka-alkoholna-pica/ostale-rakije/39-rakija-od-jabuka-calvados>, pristupljeno 25. ožujka 2018.

Izjava o izvornosti

Izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Lukin Prilec

ime i prezime studenta